

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-280202
(P2003-280202A)

(43)公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51)IntCl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 41 頁)

(21)出願番号 特願2002-84074(P2002-84074)

(22)出願日 平成14年3月25日(2002.3.25)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 水谷 一良

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(72)発明者 漢那 慎一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的にはラインエッジラフネス、現像欠陥が小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【解決手段】(a)酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b)活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c)溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、及び、(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超LSI、高容量マイクロチップの製造などのマイクロリソグラフィプロセスや、その他のフォトファブリケーションプロセスに好適に用いられるポジ型レジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、160nm以下の真空紫外光を使用して高精細化したパターンを形成し得るポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】集積回路はその集積度を益々高めており、超LSIなどの半導体基板の製造においては、クオーターミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光源の短波長化が知られている。

【0003】例えば64Mビットまでの集積度の半導体素子の製造には、現在まで高圧水銀灯のi線(365nm)が光源として使用されてきた。この光源に対応するポジ型レジストとしては、ノボラック樹脂と感光物としてのナフトキノンジアジド化合物を含む組成物が、数多く開発され、0.3μm程度までの線幅の加工においては十分な成果をおさめてきた。また256Mビット以上集積度の半導体素子の製造には、i線に代わりKrFエキシマレーザー光(248nm)が露光光源として採用されてきた。更に1Gビット以上の集積度の半導体製造を目的として、近年より短波長の光源であるArFエキシマレーザー光(193nm)の使用、更には0.1μm以下のパターンを形成する為にF2エキシマレーザー光(157nm)の使用が検討されている。

【0004】これら光源の短波長化に合わせ、レジスト材料の構成成分及びその化合物構造も大きく変化している。KrFエキシマレーザー光による露光用のレジスト組成物として、248nm領域での吸収の小さいポリ(ヒドロキシスチレン)を基本骨格とし酸分解基で保護した樹脂を主成分として用い、遠紫外光の照射で酸を発生する化合物(光酸発生剤)を組み合わせた組成物、所謂化学増幅型レジストが開発されてきた。

【0005】また、ArFエキシマレーザー光(193nm)露光用のレジスト組成物として、193nmに吸収を持たない脂環式構造をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した酸分解性樹脂を使用した化学増幅型レジストが開発されてきている。

【0006】F₂エキシマレーザー光(157nm)に対しては、上記脂環型樹脂においても157nm領域の吸収が大きく、目的とする0.1μm以下のパターンを得るには不十分であることが判明し、これに対し、フッ素原子(パーフルオロ構造)を導入した樹脂が157nmに十分な透明性を有することがProc. SPIE. Vol.3678. 13頁(1999)にて報告され、有効なフッ素樹脂の構造がProc. SPIE. Vol.3999. 330頁(2000)、同357頁(2000)、同365頁(2000)、WO-00/17712号等に提案され、フッ素含有樹脂を含有するレジスト組成物の検討がなされてきている。

【0007】しかしながら、F₂エキシマレーザー光露光用のフッ素樹脂を含有するレジスト組成物は、ラインエッジラフネス、現像欠陥が多いなどの問題があり、これらの点の解決が望まれていた。ラインエッジラフネスとは、レジストの特性に起因して、レジストのラインパターンと基板界面のエッジが、ライン方向と垂直な方向に不規則に変動した形状を呈することを言う。このパターンを真上から観察するとエッジが凸凹(±数nm~数十nm程度)に見える。この凸凹は、エッチング工程により基板に転写されるため、凸凹が大きいと電気特性不良を引き起こし、歩留まりを低下させることになる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、160nm以下、特にF₂エキシマレーザー光(157nm)の露光光源の使用に好適なポジ型レジスト組成物を提供することであり、具体的にはラインエッジラフネス、現像欠陥数が小さいポジ型レジスト組成物を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意し鋭意検討した結果、本発明の目的が以下の特定の組成物によって達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は下記構成である。

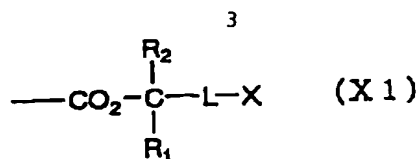
【0010】(1)(a) 酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂、(b) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、(c) 溶剤を含有することを特徴とするポジ型レジスト組成物。

【0011】以下、更に、本発明の好ましい実施の態様として、下記(2)~(7)を挙げる。

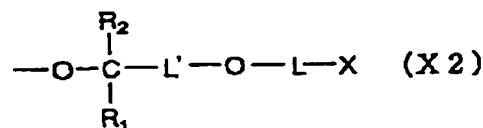
(2) 上記樹脂(a)が一般式(X1)で示される構造を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0012】

【化1】



*

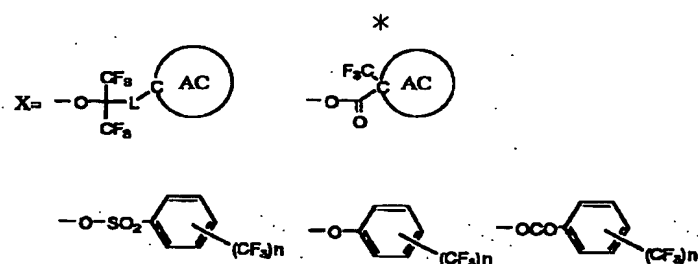


【0013】(式中、 R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくとも一つと、脂環構造及び芳香環構造の少なくとも一つとを有する基を表す。)

【0014】(3)上記樹脂(a)が一般式(X2)で示される構造を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

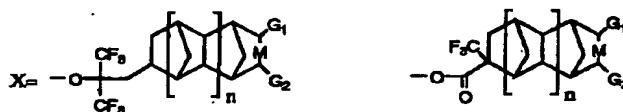
【0015】

【化2】



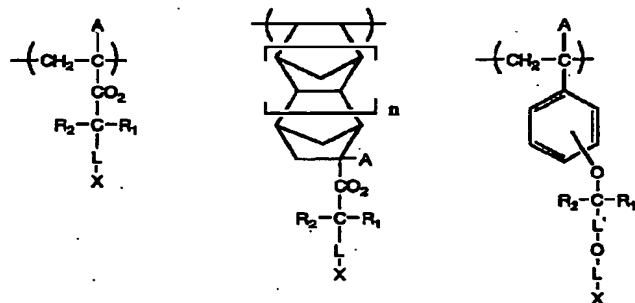
【0019】(式中、ACは、脂環構造を表す。nは、1~3の整数を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。)

【0020】(5)上記Xが下記から選ばれたものであ※



【0022】(式中、Mは単結合または二重結合を表す。 G_1 及び G_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、シアノ基又は水酸基を表す。nは、0又は1を表す。)

【0023】(6)上記樹脂(a)が、下記一般式のい★



【0025】(式中、Aは水素原子、メチル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子から選択される基を表す。 R_1 及び R_2 は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。)

【0016】(式中、 R_1 、 R_2 、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラリレン基を表す。)

【0017】(4)上記Xが下記から選ばれたものであることを特徴とする上記(2)又は(3)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0018】

【化3】

※ることを特徴とする上記(4)に記載のポジ型レジスト組成物。

【0021】

【化4】

★いずれかの繰り返し単位を有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型レジスト組成物。

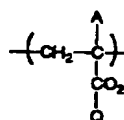
【0024】

【化5】

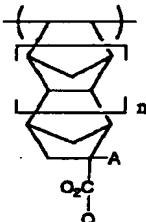
す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラリレン基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくともいづれか、及び、脂環構造及び芳香環構造の少なくとも一つとを有する基を表す。)

香環構造の少なくともいずれかとを有する基を表す。n は、0又は1を表す。)

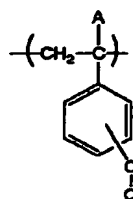
【0026】(7) 上記樹脂(a)が、更に下記繰り返し単位(Z1)～(Z3)のいずれかを有することを特*



(Z1)



(Z2)



(Z3)

【0028】(式中、Aは水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基から選択される基を表す。Qは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。但し、Qは酸分解性であってもよいが、その場合はQの中にフッ素原子と環状構造の両方を同時に含むことはない。n は、0又は1を表す。)

【0029】

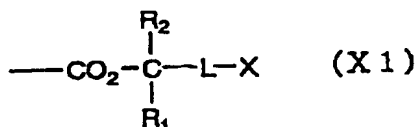
【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。

【1】樹脂(a成分)

本発明において樹脂(a)は、酸の作用による分解で離脱する基が、少なくとも1つのフッ素原子と環状構造とを含有する、酸の作用により分解してアルカリ水溶液に対する溶解性が向上する樹脂である。環状構造は、橋かけを有していてもよい。酸の作用により離脱する基を有する基としては、例えば(X1)及び(X2)が挙げら

【0030】

【化7】



【0031】(式中、R₁及びR₂は、同じでも異なってもよく、水素原子又はアルキル基を表す。Lは、単結合又は2価の連結基を表す。Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基(少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基)の少なくともいずれか、及び、脂環構造及び芳香環構造の少なくともいずれかとを有する基を表す。)

尚、酸の作用により離脱する基はC(R₁)(R₂)-L-Xである。

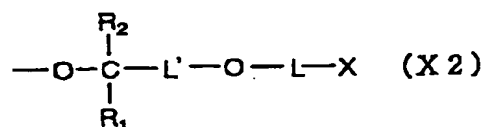
【0032】

【化8】

* 徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物。

【0027】

【化6】



【0033】(式中、R₁、R₂、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。L'は、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。)

【0034】R₁及びR₂におけるアルキル基は、好ましくは炭素数1～8の、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。R₁及びR₂としてのアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、アリール基、アミド基、ウレイド基、ウレタン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基等を挙げることができ、好ましくは炭素数15以下である。

【0035】Lにおける2価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基等が挙げられるが、さらに-O-、-CO-、-CO₂-、-OSO₂-、-S-、-SO-、-SO₂-から選ばれる基を、それらの中に有していてもよい。アルキレン基としては、好ましくは炭素数1～8の、より好ましくは炭素数1～4の、直鎖または分岐のアルキレン基が挙げられ、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン等が挙げられる。アリーレン基としては、好ましくは炭素数6～14、より好ましくは炭素数6～10のアリーレン基が挙げられ、例えばフェニレン基が好ましいものとして挙げられる。アラルキレン基としては、好ましくは炭素数7～18の、より好ましくは炭素数7～11のアラルキレン基が挙げられ、例えば、フェニレンメチレン基やフェニレンエチレン基が好ましいものとして挙げられる。こ

これらの基は、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～4）等の置換基を有していてもよい。

【0036】L'は、好ましくは炭素数2～10の直鎖アルキレン基、炭素数6～14のシクロアルキレン基、炭素数6～14のアリーレン基、又は炭素数7～15のアラルキレン基を挙げることができる。これらの基の具体例は、Lと同様のものが挙げられる。また、Lと同様に置換基を有していてもよい。

【0037】Xは、フッ素原子及びフルオロアルキル基の少なくともいずれか、及び、脂環構造及び芳香環構造の少なくともいずれかとを有する基である。フルオロアルキル基（少なくとも1つのフッ素原子を有するアルキル基）としては、上記したR₁及びR₂としてのアルキル基において少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換されたアルキル基を挙げることができ、好ましくは炭素数1～8の、直鎖、分岐、環状のアルキル基において少なくとも1つの水素原子をフッ素原子で置換されたアルキル基を挙げることができる。例えば、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、その他の炭素数1～8のパーフルオロアルキル基等が挙げられ、特に好ましくはトリフルオロメチル基である。Xにおける脂環構造としては、単環型でもよく、多環型でもよい。単環型としては、好ましくは炭素数3～8のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロブチル基、シクロオクチル基等を挙げることができる。多環型としては、好まし*

*くは炭素数6～20個のシクロアルキル基が挙げられ、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基、カンファニル基、ジシクロペンチル基、α-ビネリル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロドデシル基、アンドロスタニル基等を挙げることができる。尚、シクロアルキル基中の炭素原子の一部が、酸素原子等のヘテロ原子によって置換されていてもよい。Xにおける芳香環構造としては、炭素数4～14のものが好ましく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環が挙げられる。また、環内に酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有するヘテロ芳香環であってもよい。ヘテロ芳香環の例としては、例えばフラン環、チオフェン環等が挙げられる。

10

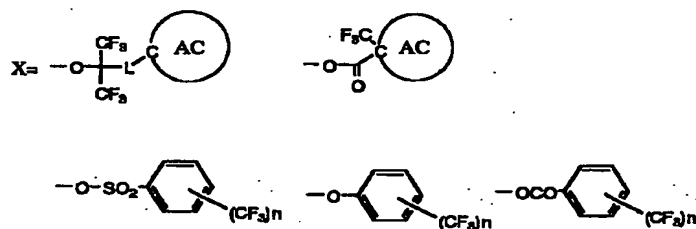
20

【0038】これらの脂環及び芳香環は、置換基を有していてもよく、アルキル基（好ましくは炭素数1～4）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～8、より好ましくは炭素数1又は2）、水酸基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。特に好ましくはメトキシ基、水酸基、シアノ基といった極性を有する基が基板との密着性に優れ、好ましい。

【0039】Xにおいて、フッ素原子又はフルオロアルキル基は、脂環構造又は芳香環構造に直接結合していてもよいし、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、例えば、式(X1)におけるLとして挙げた基を挙げることができる。

【0040】上記Xの好ましい基として、下記構造のものが挙げられる。

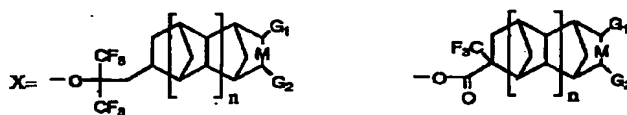
【化9】



【0041】（式中、ACは、脂環構造を表す。nは1～3の整数を表す。Lは、式(X1)におけるものと同義である。）Xの例として、より好ましくは、下記構造※40

※のものが挙げられる。

【化10】



【0042】（式中、Mは単結合または二重結合を表す。G₁及びG₂は、同じでも異なってもよく、水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、シアノ基又は水酸基を表す。G₁及びG₂としてフルオロアルキル基は、上記Xが有するフルオロアルキル基と同義である。

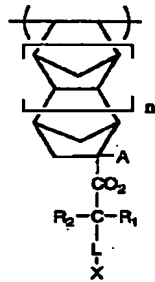
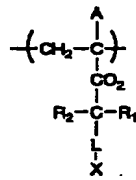
nは、0又は1を表す。）

【0043】これらを有する重合性繰返し単位としては、下記の構造が挙げられる。

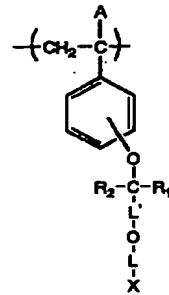
【化11】

(6)

9



10



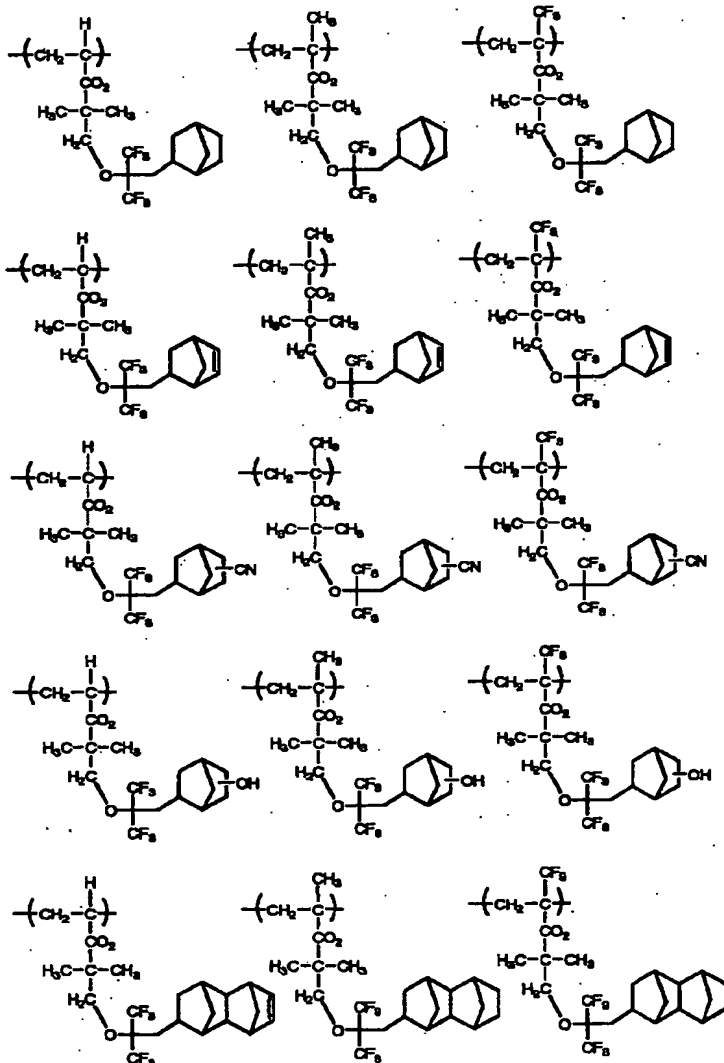
(式中、Aは、水素原子、メチル基、シアノ基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子から選択される基を表す。R₁、R₂、L及びXは、上記式(X1)におけるのと同様に定義される。nは、0又は1を表す。L'は上記(X2)におけるのと同様に定義される。)

*【0044】以下、上記一般式(X1)又は(X2)で表される基を有する繰り返し単位的具体例を示すが、これらに限定するものではない。

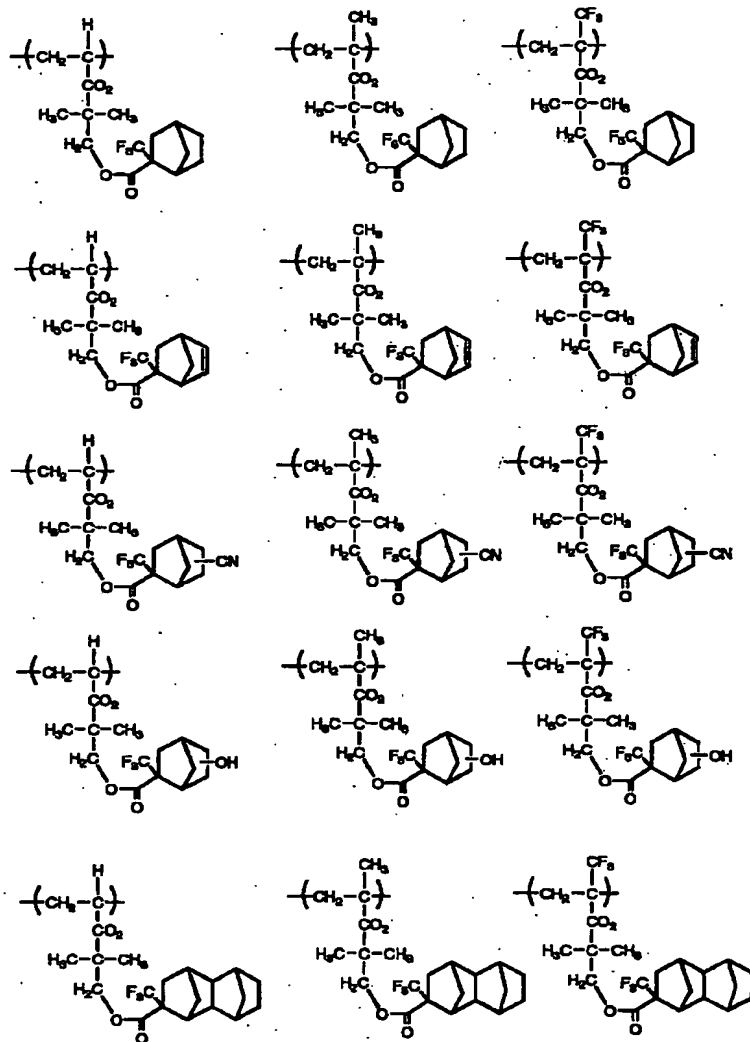
【0045】

【化12】

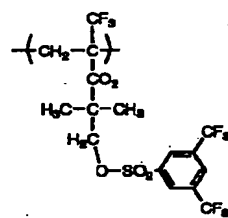
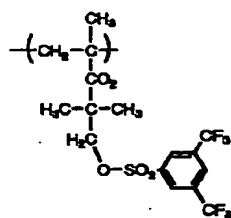
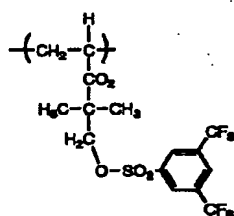
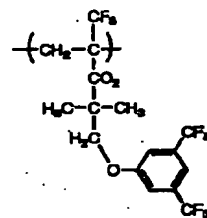
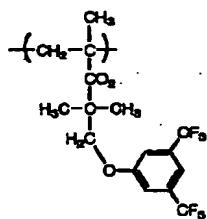
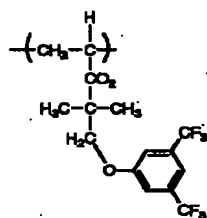
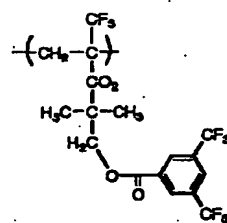
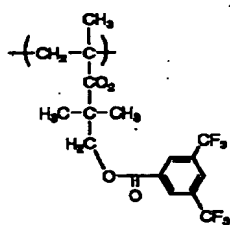
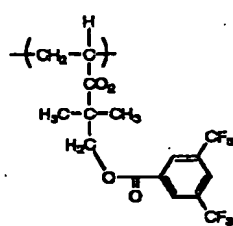
*



* * 【化 1 3】



【化 1 4】



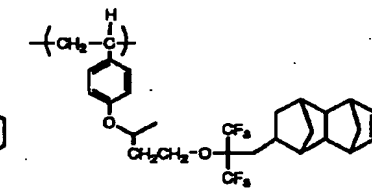
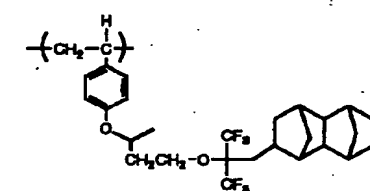
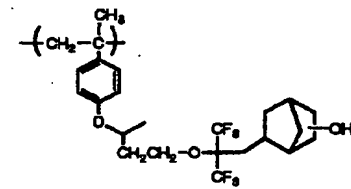
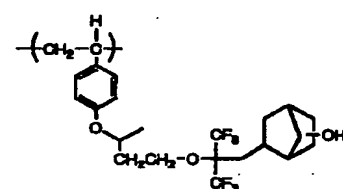
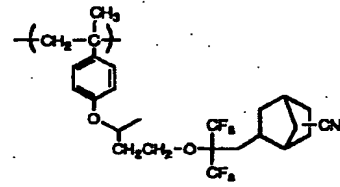
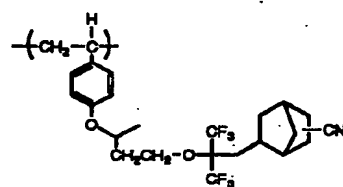
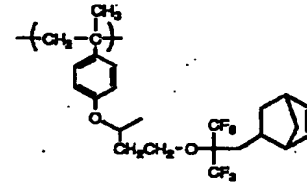
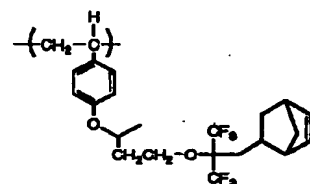
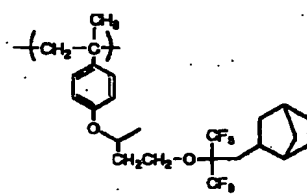
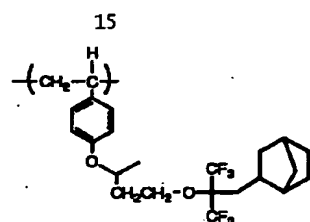
【0048】

【化15】

(9)

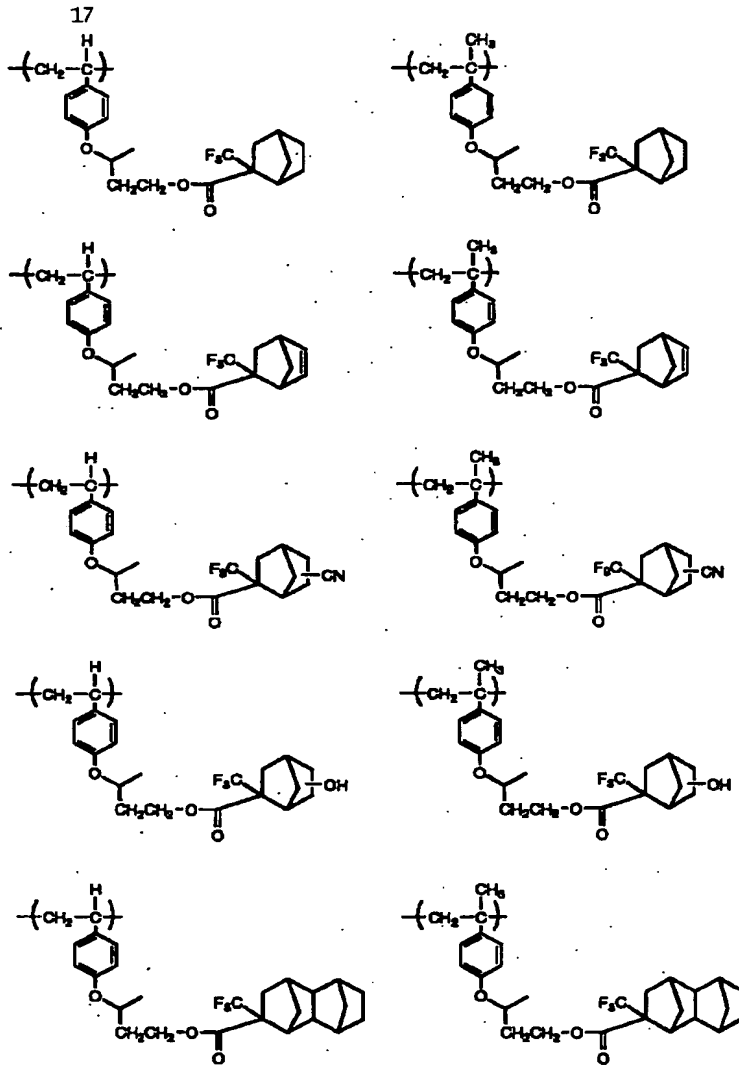
特開2003-280202

16



【0049】

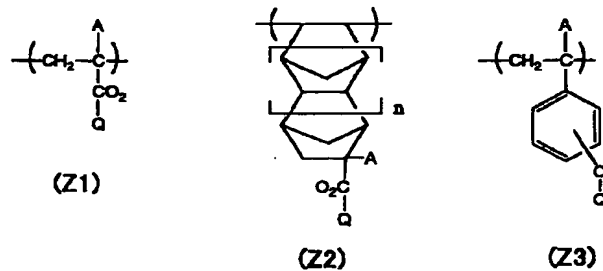
【化16】



【0050】本発明の樹脂(a)は溶解コントラストを調整するため、下記の繰り返し単位(Z1)～(Z3)から選ばれる繰り返し単位を含有することも好ましい。*

*【0051】

【化17】



【0052】(式中、Aは、水素原子、メチル基、フッ素原子、臭素原子、トリフルオロメチル基、シアノ基から選択される基を表す。Qは、水素原子、アルキル基、アラルキル基、又はアリール基を表す。尚、Qは酸分解性であってもよいが、その場合はQの中にフッ素原子と環状構造の両方を同時に含むことはない。nは、0又は

1を表す。)

【0053】ここで、Qとしての、アルキル基としては、好ましくは炭素数1～25の、直鎖、分岐、環状のアルキル基が挙げられる。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、アミル基、i-アミル基、t-ア

ミル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~10の直鎖や分岐アルキル基や、Xで示した脂環構造を有するアルキル基が好ましい。アラルキル基としては、好ましくは炭素数6~11のアラルキル基であり、例えば、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等が挙げられ、特にベンジル基及びフェネチル基が好ましい。アリール基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基がであり、例えば、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を挙

げることができる。尚、Qは、置換基を有していてもよい。

【0054】(A)成分の樹脂は、上記の繰り返し単位以外に、他の重合性モノマーを重合させてもよい。

【0055】併用することができる共重合モノマーとしては、以下に示すものが含まれる。例えば、上記以外のアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類などから選ばれる付加重合性不飽和結

合を1個有する化合物である。

【0056】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 ι -ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸 ι -オクチル、クロルエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2, 2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、など）アリールアクリレート（例えばフェニルアクリレートなど）；

【0057】メタクリル酸エステル類、例えば、アルキル（アルキル基の炭素原子数は1~10のものが好ましい）メタクリレート（例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 ι -ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリ

レート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリールメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）；

【0058】アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 ι -ブチル基、ヘブチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ヒドロキシエチル基、ベンジル基などがある。）、N-アリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基、ニトロフェニル基、ナフチル基、シアノフェニル基、ヒドロキシフェニル基、カルボキシフェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、N, N-ジアリールアクリルアミド（アリール基としては、例えばフェニル基などがある。）、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0059】メタクリルアミド類、例えば、メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、炭素原子数1~10のもの、例えば、メチル基、エチル基、 ι -ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、N-アリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N, N-ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、N, N-ジアリールメタクリルアミド（アリール基としては、フェニル基などがある。）、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミドなど；アリル化合物、例えば、アリルエステル類（例えば、酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【0060】ビニルエーテル類、例えば、アルキルビニルエーテル（例えば、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチル

ビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど)、ビニルアリールエーテル(例えばビニルフェニルエーテル、ビニルトリルエーテル、ビニルクロルフェニルエーテル、ビニル-2,4-ジクロルフェニルエーテル、ビニルナフチルエーテル、ビニルアントラニルエーテルなど)；

【0061】ビニルエステル類、例えば、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル-β-フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレート、安息香酸ビニル、サルチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニル、テトラクロル安息香酸ビニル、ナフトエ酸ビニルなど；

【0062】スチレン類、例えば、スチレン、アルキルスチレン(例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど)、アルコキシスチレン(例えば、メトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど)、ハロゲンスチレン(例えば、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど)、カルボキシスチレン、ビニルナフタレン；

【0063】クロトン酸エステル類、例えば、クロトン酸アルキル(例えば、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネートなど)；イタコン酸ジアルキル類(例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類(例えば、ジメチルマレレート、ジブチルフマレートなど)、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。その他、一般的には共重合可能である付加重合性不飽和化合物であればよい。

【0064】中でも、157nmでの透明性の観点から、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、α-トリフルオロアクリル酸アルキルエステル(尚、アルキル基

としては、好ましくは炭素数1~10の、直鎖、分岐、又は環状のアルキル基であり、更に好ましくは、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものであるか、若しくは、環状炭化水素基を含有するアルキル基が挙げられる。これらのアルキル基は、酸の作用により分解するものであってもよい。また、アルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基等を挙げることができる。)が好ましい。

【0065】(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X1)で表される構造を含有する繰返し単位の含量は、一般に10~80モル%、好ましくは20~70モル%、更に好ましくは30~60モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位の含量は、一般に5~50モル%、好ましくは5~40モル%、更に好ましくは10~30モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、一般式(X1)及び一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位の両方を含んでいてもよく、その場合一般式(X1)及び一般式(X2)で表される構造を含有する繰返し単位は合計で、10~70モル%、好ましくは15~60モル%、更に好ましくは20~50モル%である。(A)成分の樹脂に於いて、繰返し単位(Z1)~(Z3)を含有するときは、繰返し単位(Z1)~(Z3)の総量として、一般に5~80モル%、好ましくは10~70モル%、更に好ましくは20~50モル%である。

【0066】上記具体例で表される繰返し構造単位は、各々1種で使用しても良いし、複数を混合して用いても良い。上記の樹脂は、通常のラジカル重合法により合成することができる。上記繰返し構造単位を有する本発明の樹脂(A)の好ましい分子量は、重量平均で1,000~200,000であり、更に好ましくは3,000~20,000の範囲で使用される。分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は通常1~10であり、好ましくは1~3、更に好ましくは1~2の範囲のものが使用される。分子量分布の小さいものほど、解像度、レジスト形状、及びレジストパターン側の側壁がスムーズであり、ラフネス性に優れる。

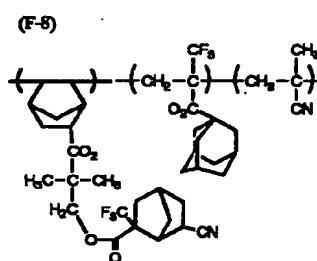
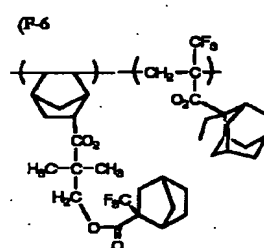
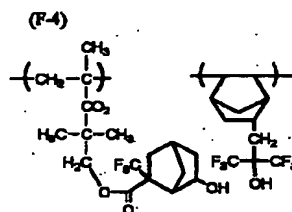
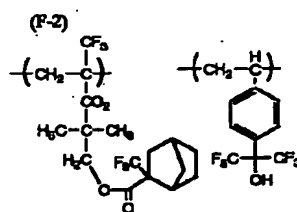
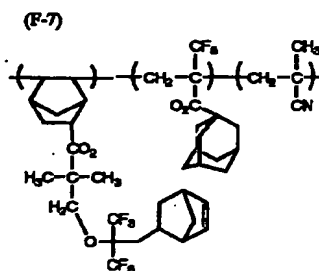
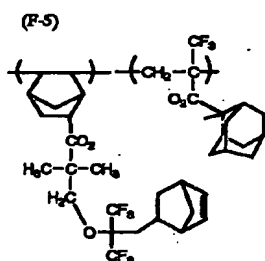
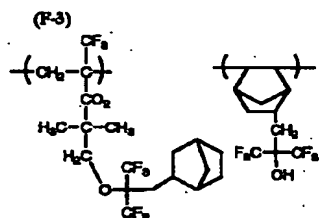
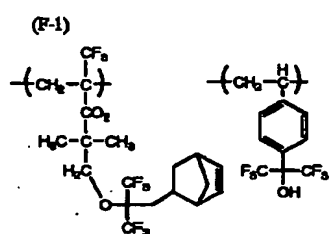
【0067】本発明の樹脂(A)の添加量は組成物の全固形分を基準として、一般的に50~99.5重量%、好ましくは80~99重量%、更に好ましくは90~98重量%の範囲で使用される。

【0068】以下に、樹脂の具体例を挙げるが、これらに限定するものではない。

【0069】

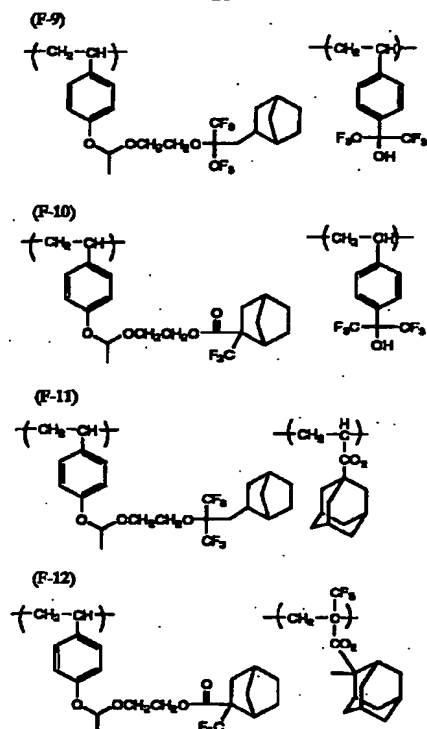
【化18】

23



[0070]

[化19]



【0071】〔2〕活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（B成分）

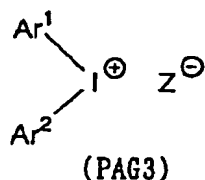
本発明のポジ型レジスト組成物は、活性光線又は放射線、特に F_2 エキシマレーザー光の照射により、酸を発生する化合物を含有する。活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物としては、一般に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物（光酸発生剤）として使用されている化合物の中から選択することができる。即ち、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている公知の光（400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光）、ArFエキシマレーザー光、 F_2 エキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物及びそれらの混合物から適宜選択して使用することができる。

【0072】このような化合物としては、たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974); T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同 Re 27,992号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984); C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988); 米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977); Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(198

8); 欧州特許第104,143号、同339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al, Polymer J. 17, 73(1985); J. V. Crivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978); W. R. Watt et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984); J. V. Crivello et al, Polymer Bull., 14, 279(1985); J. V. Crivello et al, Macromolecules, 14(5), 1141(1981); J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979); 欧州特許第370,693号、同161,811号、同410,201号、同339,049号、同233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同3,902,114号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977); J. V. Crivello et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-6281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al, J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986); T. P. Gill et al, Inorg. Chem., 19, 3007(1980); D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1986); 特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化合物、S. Hayase et al, J. Polymer Sci., 25, 753(1987); E. Reichmanis et al, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985); Q. Q. Zhu et al, J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987); B. Amit et al, Tetrahedron Lett., (24)2205(1973); D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., 3571(1965); P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Perkin I, 1695(1975); M. Rudinstein et al, Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975); J. W. Walker et al, J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988); S. C. Busman et al, J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985); H. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988); P. M. Collins et al, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972); S. Hayase et al, Macromolecules, 18, 1799(1985); E. Reichmanis et al, J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol., 130(6); F. M. Houlihan et al, Macromolecules, 21, 2001(1988); 欧州特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のオニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M. TUNOOKA et al, Polymer Preprints Japan, 35(8); G. Berner et

tal, J. Rad. Curing, 13(4), W. J. Mijs et al, Coating Technol., 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, Polymer Preprints, Japan, 37(3), 欧州特許第 0199,672号、同 84515号、同 044,115号、同 618,564号、同 0101,122号、米国特許第 4,371,605号、同 4,431,774号、特開昭 64-18143号、特開平 2-245756号、特開平 3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭 61-166544号等に記載のジスルホン化合物等を挙げることができる。

【0073】本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により、酸を発生する化合物として、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物(B1)が好ましい。活性光線又は放射線の照射により*



【0076】式中、 Ar^1 、 Ar^2 は、各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基を示す。 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は、各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。 Z^- は、少なくとも1つのフッ素原子を有するスルホン酸アニオンを示す。また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。 Ar^1 、 Ar^2 、 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} としてのアリール基としては、好ましくは、炭素数6~14のアリール基、アルキル基としては、好ましくは炭素数1~8のアルキル基である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~9のアルコシカルボニル基、炭素数2~9のアルキルカルボニルアミノ基、ニトロ基、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子及びフェニルチオ基であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数5~14のアリール基、炭素数6~15のアリールカルボニル基、カルボキシル基及びハロゲン原子を挙げることができる。

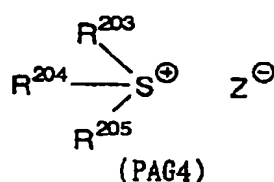
【0077】 Z^- のスルホン酸アニオンとしては、好ましくは、少なくとも1つのフッ素原子を有する炭素数1~20の脂肪族炭化水素及び炭素数5~20の芳香族炭化水素を挙げることができる。これらは置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、炭素数1~10のフッ素置換していてもよいアルコキシ基、炭素数2~11のフッ素置換していてもよいアルコシカルボニル基、フェニルアミノ基、フェニルカルボニル基、ハロゲン原子、水酸基を挙げることができる。芳香族炭化水素に対しては、さらに炭素数1~15のアルキル基を挙げることができる。尚、脂肪族スルホン酸アニオンについ

*有機スルホン酸を発生する化合物(B1)としては、活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物(B1a)と、活性光線又は放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物(B1b)とを挙げることができる。

【0074】〔B1a〕活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物
活性光線又は放射線の照射によりフッ素含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、下記的一般式(PAG3)で表されるヨードニウム塩、または一般式(PAG4)で表されるスルホニウム塩を挙げることができる。

【0075】

〔化20〕

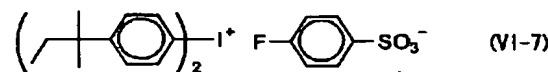
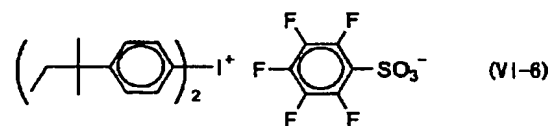
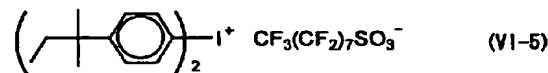
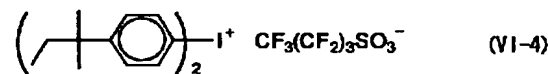
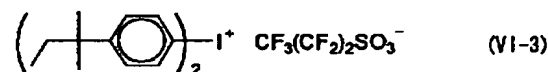
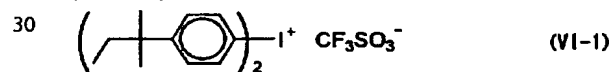


ては、特に、フッ素原子をスルホン酸の α 炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないアニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族スルホン酸は更に酸強度が高い。

【0078】以下に具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0079】

〔化21〕



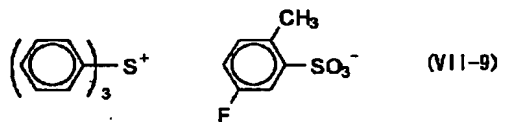
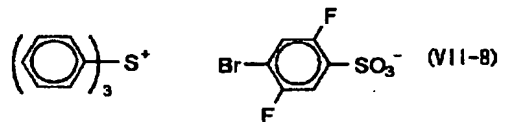
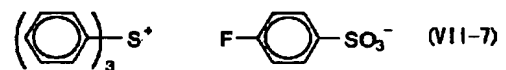
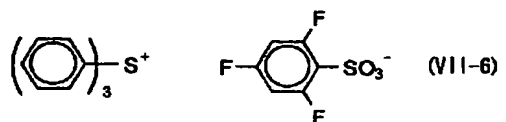
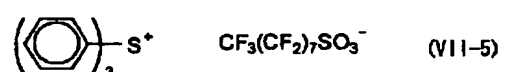
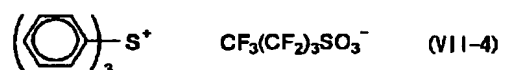
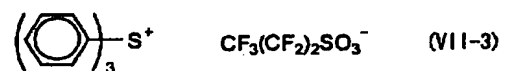
50 【0080】

(16)

特開2003-280202

29

[化22]



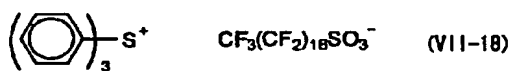
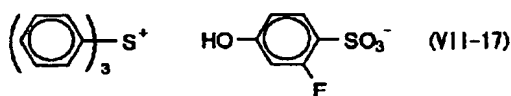
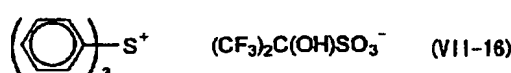
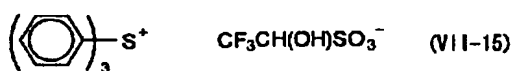
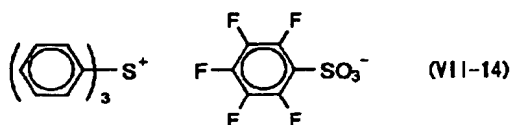
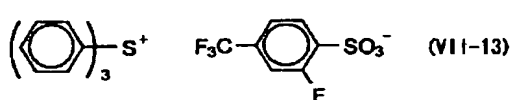
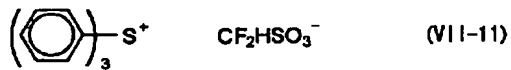
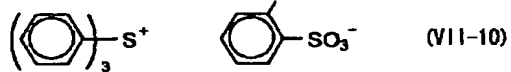
[0081]

[化23]

10

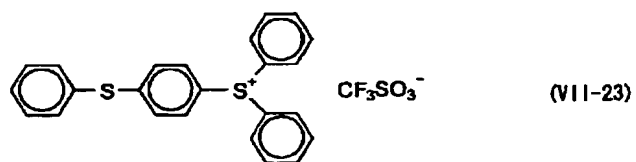
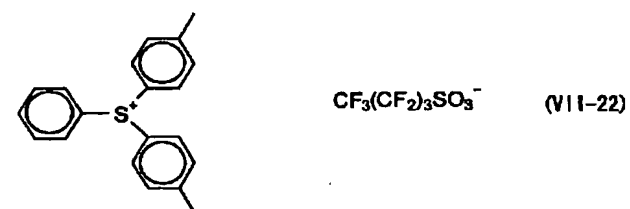
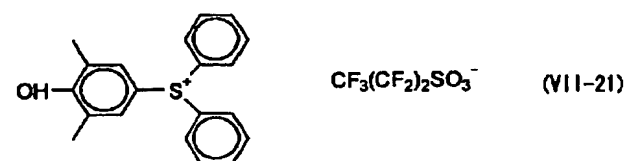
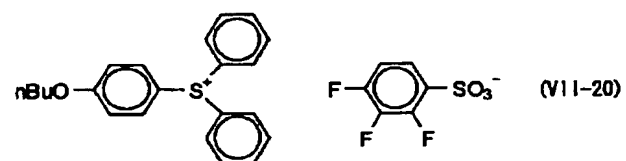
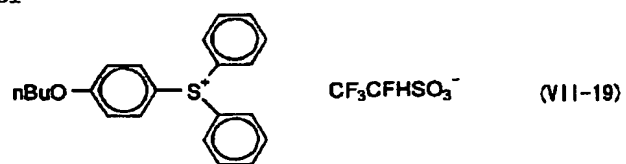
20

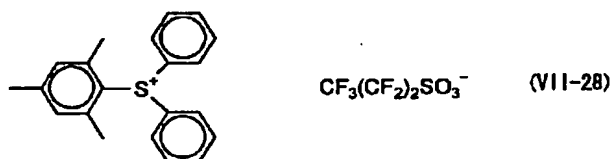
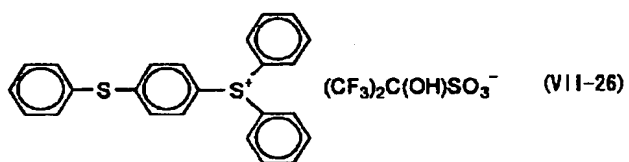
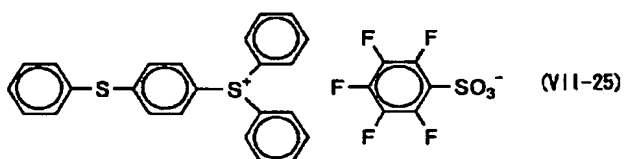
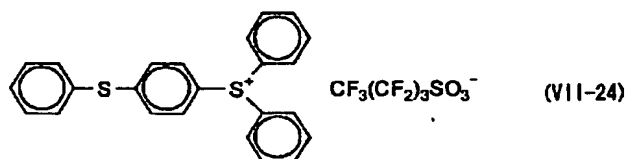
30

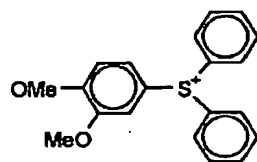


[0082]

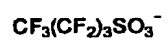
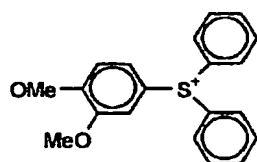
30 [化24]



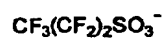
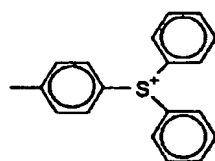




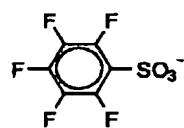
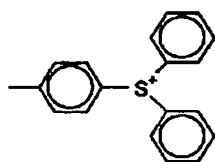
(VII-29)



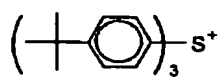
(VII-30)



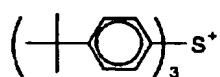
(VII-31)



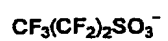
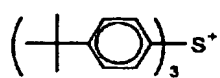
(VII-32)



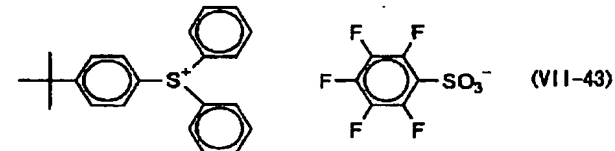
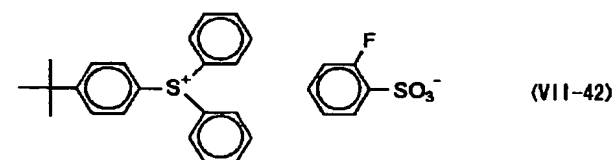
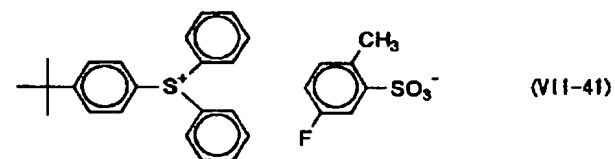
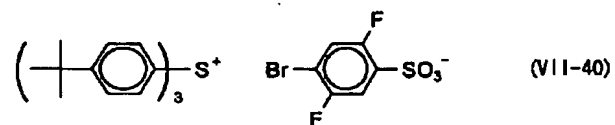
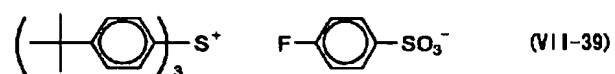
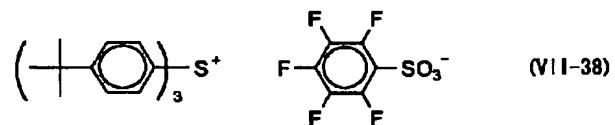
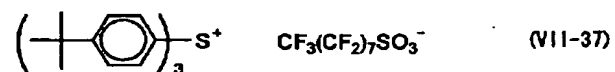
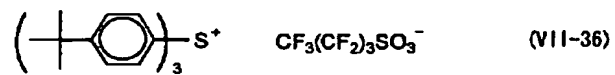
(VII-33)



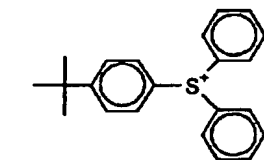
(VII-34)



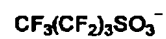
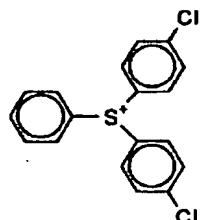
(VII-35)



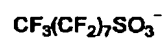
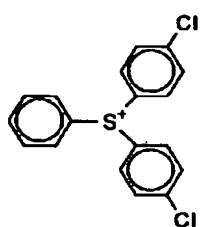
39



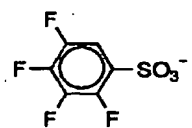
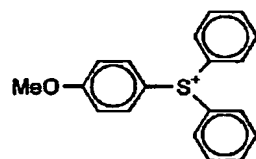
(VII-44)



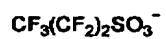
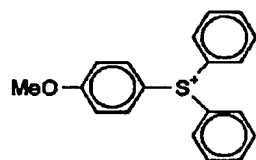
(VII-45)



(VII-46)



(VII-47)



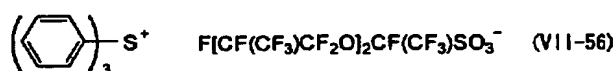
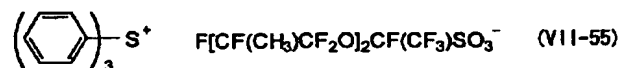
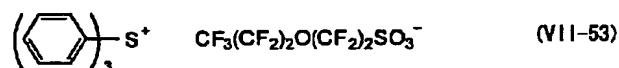
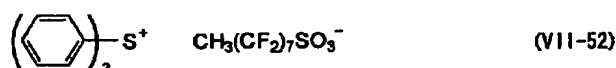
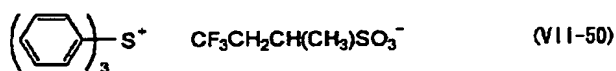
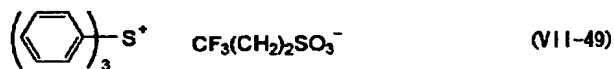
(VII-48)

【0087】

【化29】

41

42



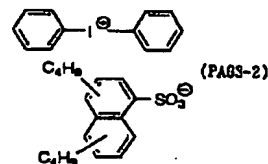
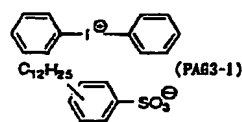
【0088】〔B1b〕活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物

活性光線または放射線の照射によりフッ素非含有スルホン酸を発生する化合物としては、例えば、先の一般式（PAG3）及び（PAG4）において、Z⁻がフッ素原子を有しないスルホン酸アニオンであるヨードニウム塩及びスルホニウム塩を挙げることができる。

【0089】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0090】

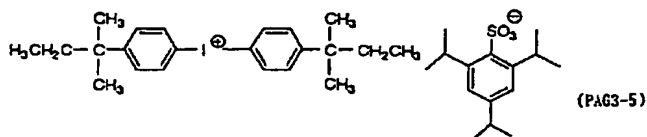
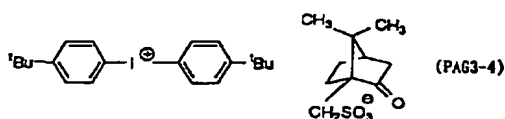
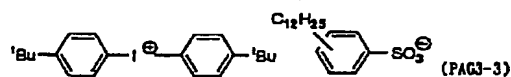
*【化30】



【0091】

【化31】

*



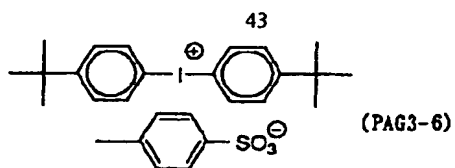
【0092】

【化32】

(23)

特開2003-280202

44



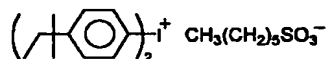
* [0094]

[化34]

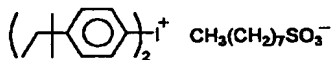
[0093]

[化33]

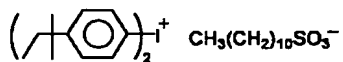
(PAG3-7)



(PAG3-8)



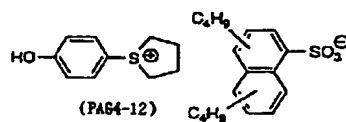
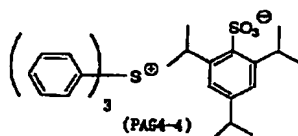
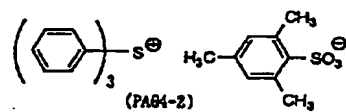
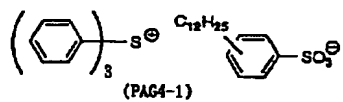
(PAG3-9)



(PAG3-10)

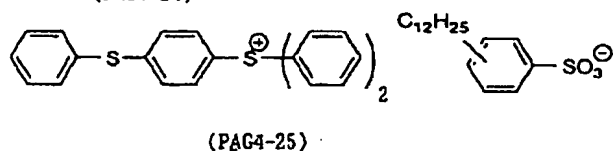
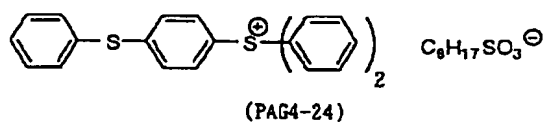
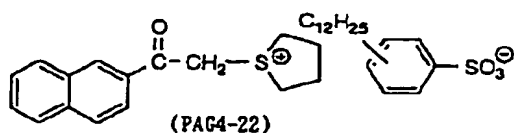
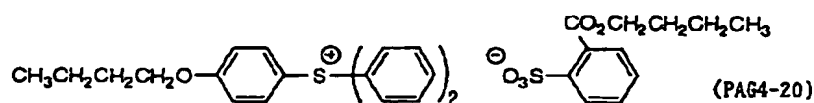
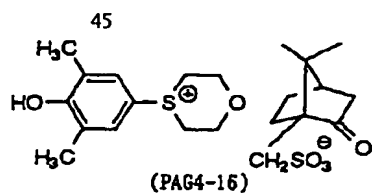


*



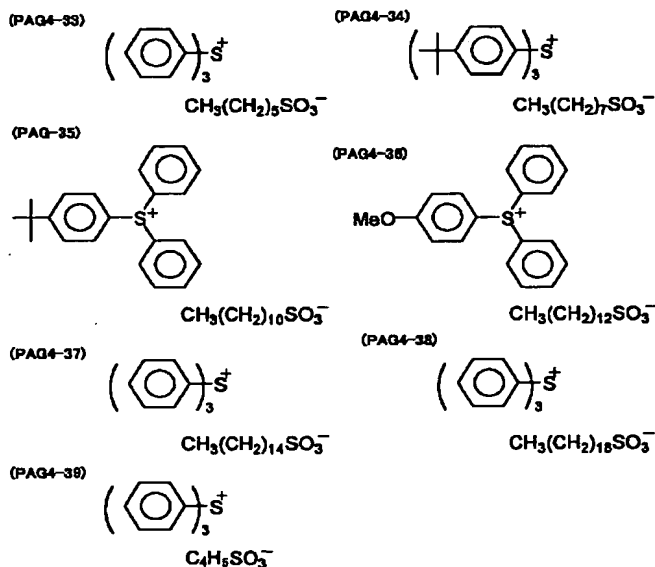
[0095]

[化35]



【0096】

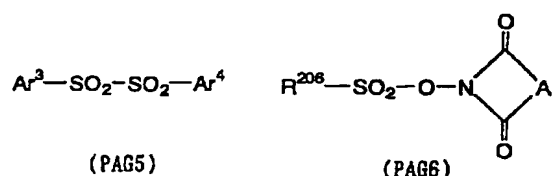
* * 【化36】



【0097】また、下記一般式 (PAG5) で表される
ジスルホン誘導体または一般式 (PAG6) で表される
イミノスルホネート誘導体を挙げることができる。

【0098】

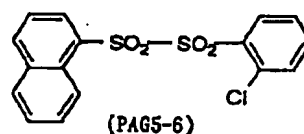
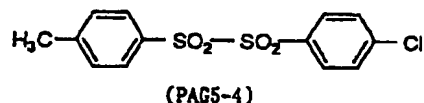
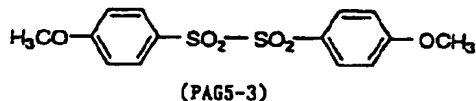
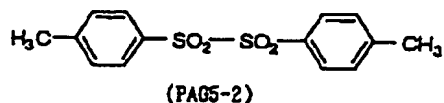
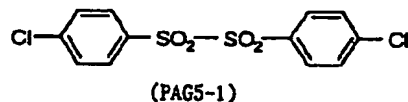
【化37】



【0099】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もし
50 くは未置換のアリール基を示す。 R^{206} は置換もしくは

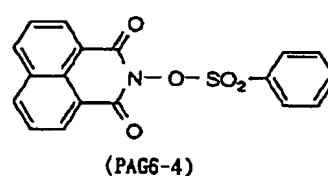
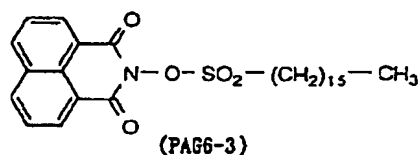
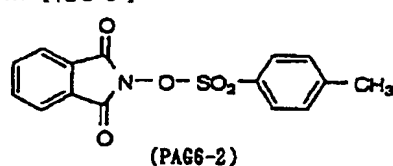
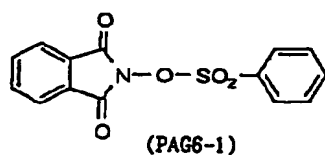
未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0100】具体例としては以下に示す化合物が挙げら*



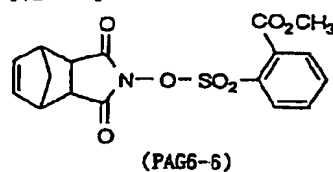
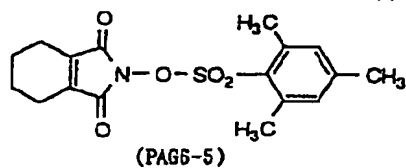
【0102】

※ ※ 【化39】



【0103】

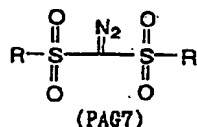
★ ★ 【化40】



【0104】また、下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体を挙げることができる。

【0105】

【化41】

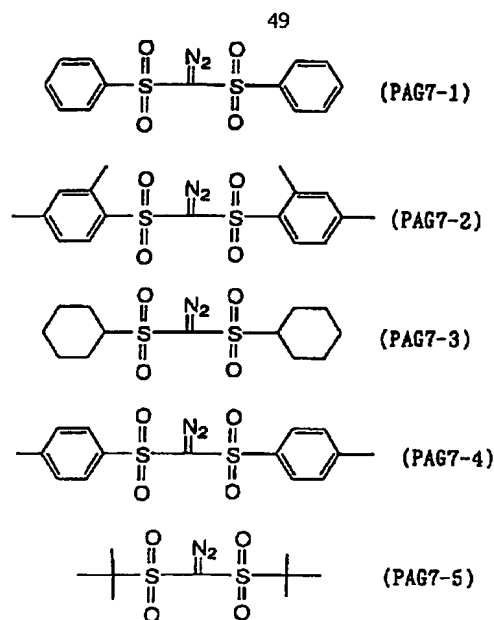


【0106】式中、Rは、直鎖、分岐又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0107】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0108】

【化42】



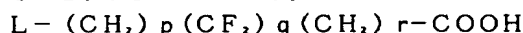
【0109】上記〔B1a〕及び〔B1b〕の化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するスルホン酸に塩交換することにより合成可能である。また、アリアルマグネシウムブロミドなどのアリアルグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリアルスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸／五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリアルヨードニウム塩とジアリアルスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてスルホン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のスルホン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0110】本発明に於いては、活性光線又は放射線の照射により有機スルホン酸を発生する化合物（B1）と共に、酸の作用により分解してカルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてカルボン酸を有する化合物（B2）を使用することが好ましい。酸の作用により分解してカルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてカルボン酸を有する化合物（B2）としては、酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有する化合物（B2a）と、酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物若しくはアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有する化合物（B2

b）とを挙げることができる。

【0111】〔B2a〕酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素含有カルボン酸を有するイオン性化合物フッ素含有カルボン酸としては、フッ素置換された脂肪族カルボン酸と、フッ素置換された芳香族カルボン酸を挙げることができる。

【0112】フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸等の脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。これらは、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、その脂肪族鎖の中に酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボキシ基、スルホニル基などの連結基を含んでいるものが好ましい。好ましいフッ素置換された脂肪族カルボン酸として、下記的一般式で表されるものを挙げることができる。



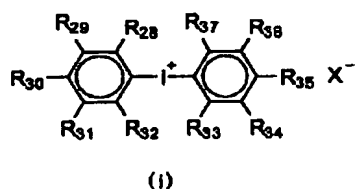
一般式中、Lは、水素原子又はフッ素原子を表す。p及びrは、各々独立に0～15の整数、qは1～15の整数を表す。この一般式におけるアルキル鎖の水素原子又はフッ素原子は、フッ素原子で置換されていてもよいアルキル基（好ましくは炭素数1～5）、フッ素原子で置換されていてもよいアルコキシ基（好ましくは炭素数1～5）、または、水酸基で置換されていてもよい。上記フッ素置換された脂肪族カルボン酸としては、好ましくはその炭素数が2～20、より好ましくは4～20である飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。この炭素数を4個以上とすることで、発生するカルボン酸分解性の拡散性が低下し、露光から後加熱までの経時による線幅変化をより抑制できる。なかでも、炭素数4～18個の直鎖又は分岐飽和脂肪族カルボン酸のフッ素置換物が好ましい。

【0113】フッ素置換された芳香族カルボン酸としては、炭素数が7～20、より好ましくは7～15であり、更に好ましくは7～11である芳香族カルボン酸のフッ素置換物であることが好ましい。具体的には、安息香酸、置換安息香酸、ナフトエ酸、置換ナフトエ酸、アントラセンカルボン酸、置換アントラセンカルボン酸（ここで、置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、アリアル基、アシル基、アシルオキシ基、ニトロ基、アルキルチオ基、アリアルチオ基が挙げられる）等の芳香族カルボン酸のフッ素置換物が挙げられる。なかでも、安息香酸、置換安息香酸のフッ素置換物が好ましい。

【0114】これらフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸は、カルボキシ基以外の骨格に

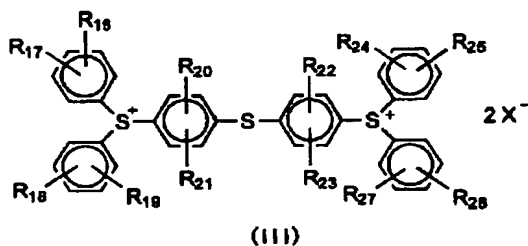
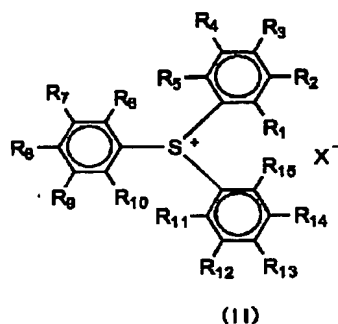
存在する水素原子の1個以上がフッ素原子で置換されたものであり、特に好ましくはカルボキシル基以外の骨格に存在する水素原子すべてがフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸（パーフルオロ飽和脂肪族カルボン酸或いはパーフルオロ芳香族カルボン酸）である。これにより、感度が一層優れるようになる。尚、脂肪族カルボン酸アニオンについては、特に、フッ素原子をカルボン酸の α 炭素原子上に有するアニオンは、酸強度が高く、フッ素原子を有さないカルボン酸アニオンに対して容易に塩交換を行う傾向にある。また、パーフルオロ脂肪族カルボン酸は更に酸強度が高い。

【0115】酸の作用により分解してフッ素含有カルボン酸を発生する化合物としては、上記のようなフッ素原*



*子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンをカウンターアニオンとして有するオニウム塩化合物（スルホニウム塩、ヨードニウム塩等）、カルボン酸エステル基を有するイミドカルボキシレート化合物或いはニトロベンジルエステル化合物等が挙げられる。より好ましくは下記一般式（I）～（III）で表される化合物が挙げられる。これにより、感度、解像力、露光マージンが一層優れるようになる。この化合物は、酸の作用により分解して一般式（I）～（III）の X^- に相当する少なくとも1つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族或いは芳香族のカルボン酸を発生する。

【0116】
【化43】



【0117】（上記式中、 $R_1 \sim R_{37}$ は、各々独立に、水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_{38}$ 基を表す。ここで R_{38} は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 X^- は、少なくとも1つのフッ素原子で置換された脂肪族或いは芳香族のカルボン酸のアニオンである。） X^- は、好ましくはパーフルオロ脂肪族カルボン酸或いはパーフルオロ芳香族カルボン酸のアニオンであり、特に好ましくは炭素数4個以上のフッ素置換アルキルカルボン酸のアニオンである。

【0118】一般式（I）～（III）における、 $R_1 \sim R_{38}$ の直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが

の挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_1 \sim R_{37}$ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 R_{38} のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基等の炭素数6～14個のものが挙げられる。アリール基は置換基を有してもよい。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子）、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0119】本発明で使用される一般式（I）～（III）で表されるヨードニウム化合物或いはスルホニウム化合物は、その対アニオン X^- として、少なくとも1

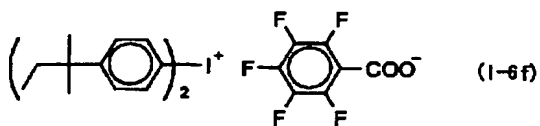
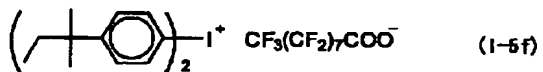
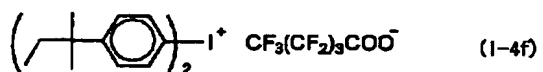
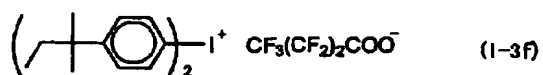
つのフッ素原子で置換された飽和脂肪族あるいは芳香族のカルボン酸のアニオンを有する。これらのアニオンは、該カルボン酸(−COOH)の水素原子が離脱したアニオン(−COO[−])である。

【0120】以下に、具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

一般式(I)で表される化合物の具体例(I-1f)～(I-36f)：

【0121】

【化44】



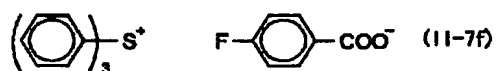
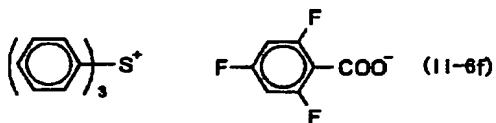
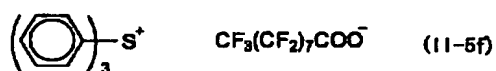
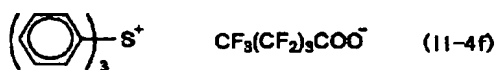
【0122】一般式(II)で表される化合物の具体例(II-1f)～(II-67f)：

【化45】

10

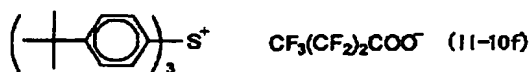
20

30



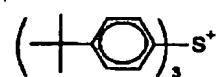
【0123】

【化46】

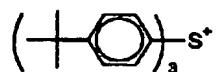
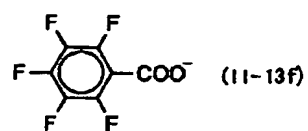
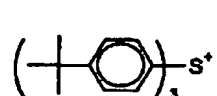
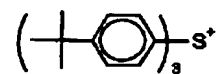


【0124】

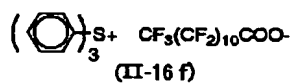
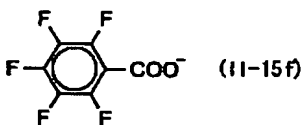
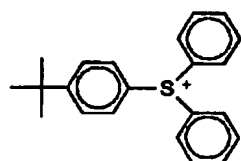
【化47】



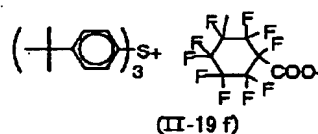
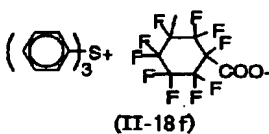
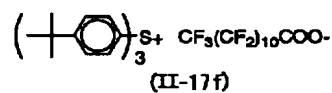
* [0125]
[化48]



10

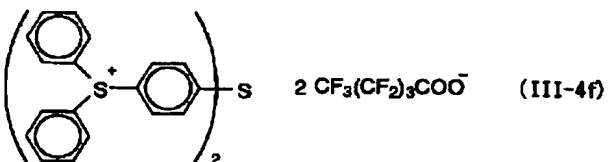
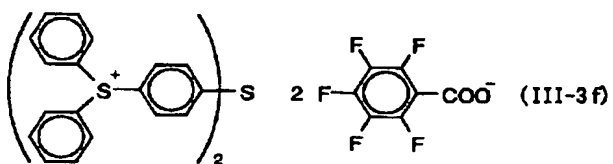
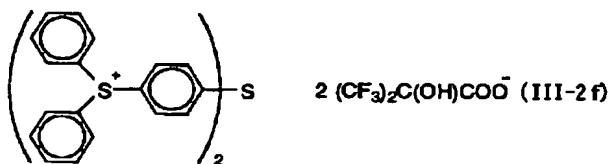
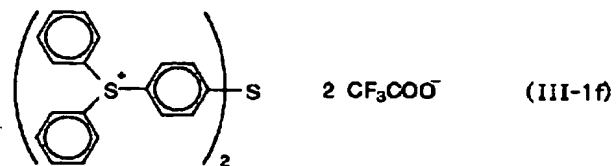


*



【0126】一般式(III)で表される化合物の具体例
(III-1f) ~ (III-4f) :

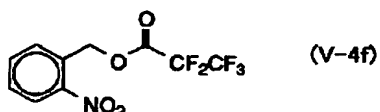
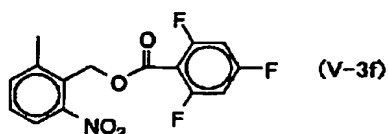
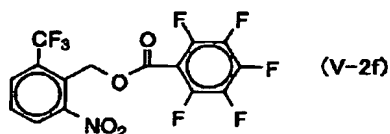
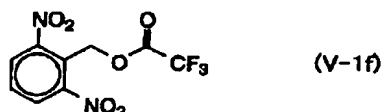
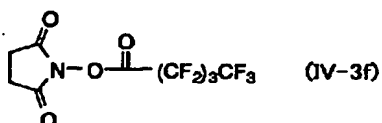
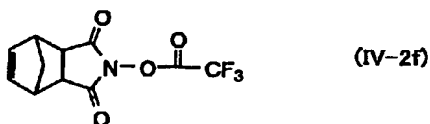
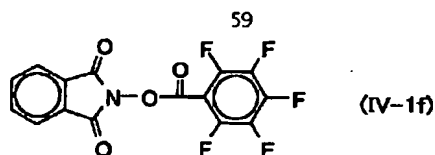
【0127】
[化49]



【0128】その他の化合物の具体例 (IV-1f) ~
(V~4f) :

【0129】

【化50】



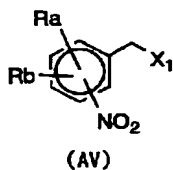
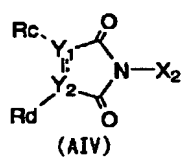
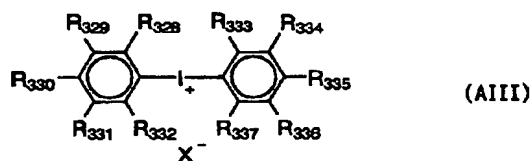
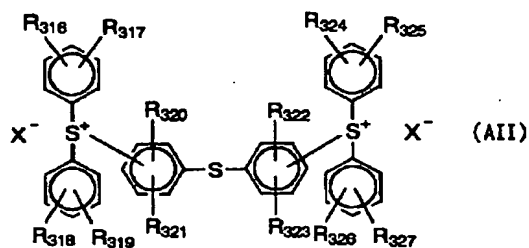
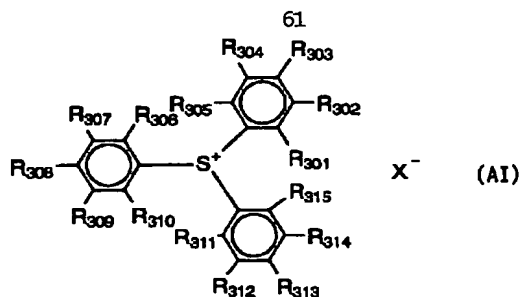
【0130】上記一般式(I)で表される化合物は、過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させ、得られたヨードニウム塩を対応するカルボン酸に塩交換することにより合成可能である。一般式(II)、一般式(III)で表される化合物は、例えば、アリールマグネシウムブロミドなどのアリールグリニャール試薬と置換又は無置換のフェニルスルホキシドを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するカルボン酸と塩交換する方法で合成できる。また、置換又は無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物をメタンスルホン酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウムなどの酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、ジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅などの触媒を用いて縮合、塩交換する方法などによって合成できる。塩交換は、いったんハライド塩に導いた後に酸化銀などの銀試薬を用いてカルボン酸塩に変換する方法、あるいはイオン交換樹脂を用いることでも塩交換できる。また、塩交換に用いるカルボン酸あるいはカルボン酸塩は、市販のものを用いるか、あるいは市販のカルボン酸ハライドの加水分解などによって得ることができる。

【0131】アニオン部分としてのフッ素置換されたカルボン酸は、テロメリゼーション法(テロマー法ともいわれる)もしくはオリゴメリゼーション法(オリゴマー法ともいわれる)により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものを用いたものも好ましい。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」(監修:石川延男、発行:株式会社シーエムシー、1987)の117~118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」(Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Society 1995)の747~752ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、沃化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテロゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である(Scheme-1に例を示した)。テロマー法による合成においては炭素鎖長の異なる複数の化合物の混合物が得られるが、これを混合物のまま使用してもよいし、精製して用いてもよい。

【0132】〔B2b〕酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物酸の作用により分解してフッ素非含有カルボン酸を発生する化合物及びアニオンとしてフッ素非含有カルボン酸を有するイオン性化合物としては、例えば、下記一般式(AI)~(AV)で示される化合物を挙げることができる。

【0133】

【化51】



10

20

【0134】上記式において、 $R_{301} \sim R_{315}$ は、各々独立に水素原子、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基、直鎖、分岐あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、または $-S-R_0$ 基を表す。 R_0 は直鎖、分岐、環状アルキル基またはアリール基を表す。 R_a 、 R_b は、各々独立に水素原子、ニトロ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基、アルコキシ基を表す。 R_c 、 R_d は、各々独立にハロゲン原子、置換基を有していてもよい、アルキル基又はアリール基を表す。 R_c と R_d とが結合して芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素（これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい）を形成してもよい。 Y_1 、 Y_2 は、炭素原子を表し、 Y_1-Y_2 結合は、単結合でも2重結合でもよい。上記 X^- は、下記式で示されるカルボン酸化合物がアニオンになったものを表す。 X_1 、 X_2 は、各々独立に、下記式で示されるカルボン酸化合物がカルボキシ基部分でエステル基となったものを表す。

【0135】

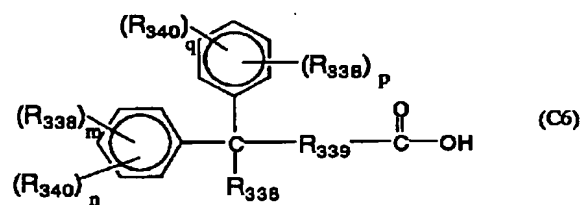
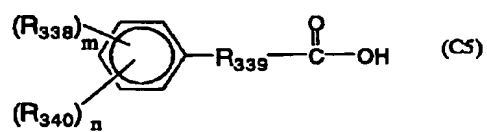
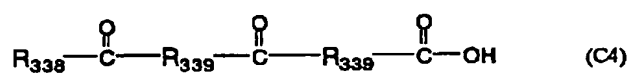
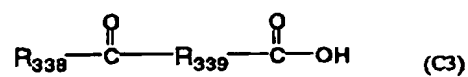
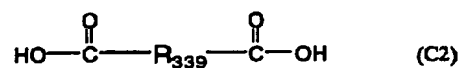
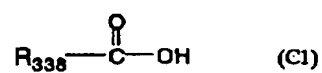
【化52】

(33)

特開2003-280202

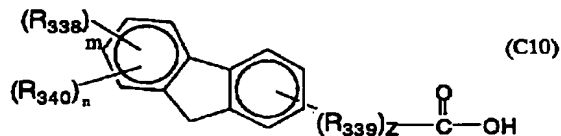
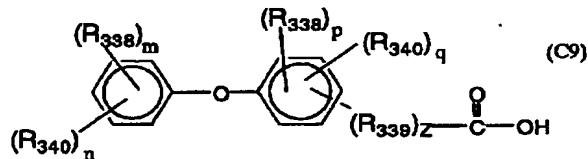
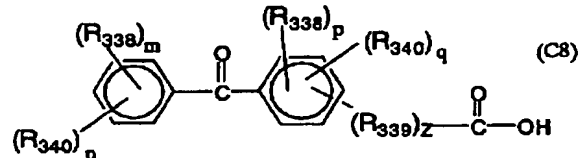
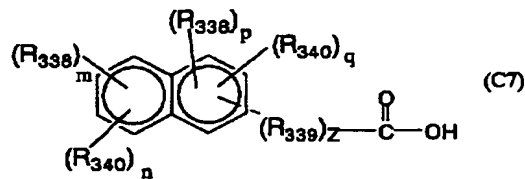
63

64



【0136】

【化53】



【0137】上記式中、 R_{338} は、炭素数1～30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基（ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシル基、前記アルキル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニル基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、あるいは炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基を示す。ここで、アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0138】 R_{339} は、単結合あるいは、炭素数1～20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基（ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでもよい）、炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基、前記アルキレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子および／または水酸基で置換された基、前記アルケニレン基の水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換された基、あるいは炭素数2～20のアルコキアルキレン基を示し、複数存在する R_{339} 、 R_{339} は相互に同一でも異なってもよい。

【0139】 R_{340} は水酸基またはハロゲン原子を示し、複数存在する R_{340} は相互に同一でも異なってもよい。 m 、 n 、 p および q は各々独立に、0～3の整数で、 $m+n \leq 5$ 、 $p+q \leq 5$ である。 z は0または1である。

【0140】前記一般式(AI)～(AV)における、 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd 、 Re における直鎖、分岐アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 Ra 、 Rb のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 sec -ブトキシ基、 t -ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。 $R_{301} \sim R_{337}$ 、 Ra 、 Rb 、 Rc 、 Rd のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。 Re 、 Rc 、 Rd のアリール基としては、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素

原子、沃素原子)、炭素数6~10個のアリール基、炭素数2~6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げられる。

【0141】RcとRdとが結合して形成する、芳香環、単環あるいは多環の環状炭化水素(これらの環内には酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、ベンゼン構造、ナフタレン構造、シクロヘキサゲン構造、ノルボルネン構造、オキサビシクロ構造等が挙げられる。

【0142】本発明で用いられる一般式(AI)~(AIII)で表されるスルホニウム、ヨードニウム化合物は、その対アニオンX⁻として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がアニオン(-COO⁻)となったものを含む。本発明で用いられる一般式(AIV)~(AV)で表される化合物は、置換基X₁、X₂として、上記式(C1)~(C10)で示されるカルボン酸化合物のうち少なくとも1種の化合物のカルボキシル基(-COOH)がエステル基(-COO-

【0143】R_{1,2}における、炭素数1~30の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキル基(ここで、アルキル基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ドデシル、1-エトキ*

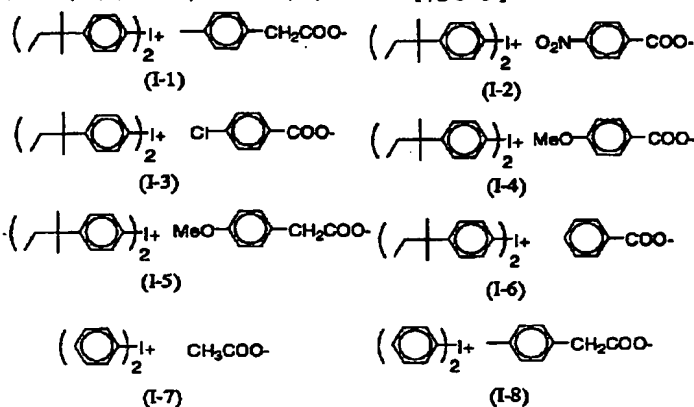
*シエチル、アダマンチル等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニル基としては、エテニル、プロベニル、イソプロベニル、シクロヘキセン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキニル基としては、アセチレン、プロベニレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブトキシ、シクロヘキシルオキシ、イソブトキシ、ドデシルオキシ等が挙げられる。炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基としては、フェニル、ナフチル、アントラニル等が挙げられる。アリール基の置換基としてはアルキル基、ニトロ基、水酸基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子を挙げることができる。

【0144】R_{1,2}における、炭素数1~20の直鎖状、分岐状あるいは環状のアルキレン基(ここで、アルキレン基の鎖中に酸素原子、窒素原子を含んでいてもよい)、としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、エトキシエチレン、シクロヘキシレン等が挙げられる。炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルケニレン基としては、ビニレン、アリレン等が挙げられる。

【0145】具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

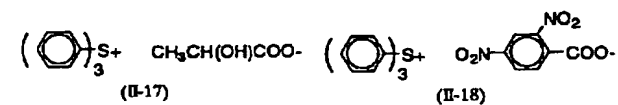
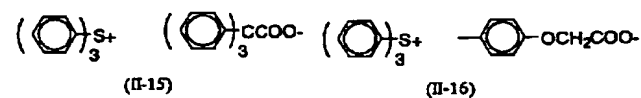
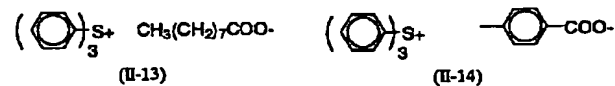
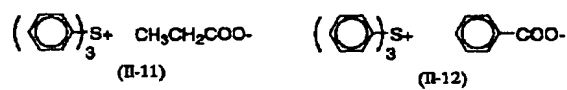
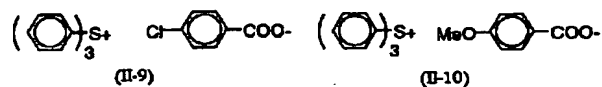
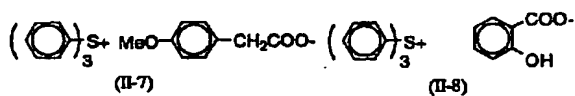
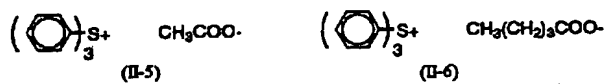
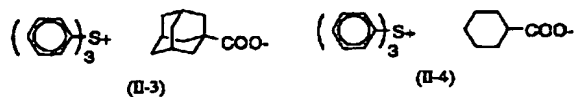
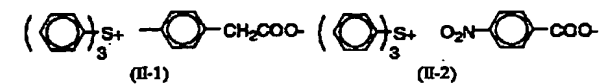
【0146】

【化54】



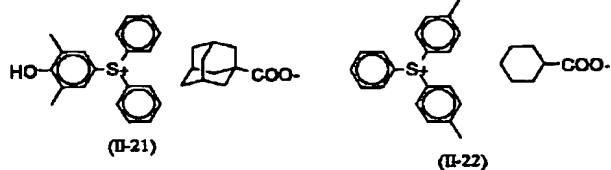
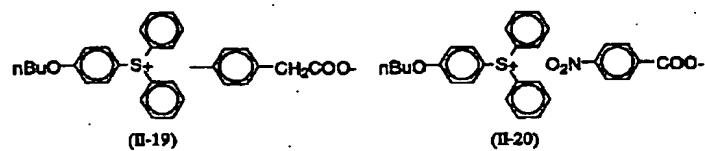
【0147】

40 【化55】



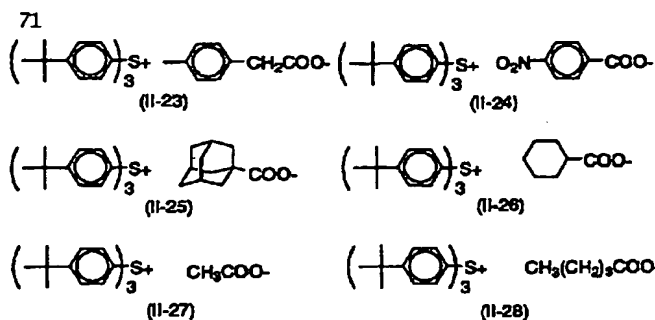
【0148】

* * 【化56】



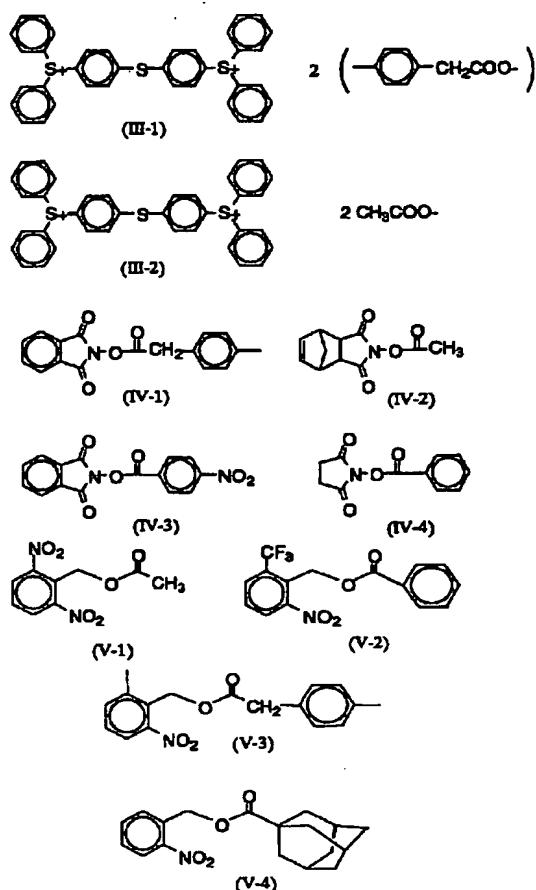
【0149】

【化57】



【0150】

【化58】



【0151】一般式(AI)、一般式(AII)、一般式(AIII)で表される化合物は、米国特許第3,734,928号明細書に記載の方法、Macromolecules, vol. 10,1307(1977), Journal of Organic Chemistry, vol. 55, 4222(1990), J. Radiat. Curing, vol. 5(1), 2(1978)に記載の方法などを用い、更にカウンターアニオンを交換することにより合成できる。一般式(AIV)、一般式(AV)で表される化合物は、N-ヒドロキシイミド化合物とカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させる、あるいはニトロベンジルアルコールとカルボン酸クロリドを塩基性条件下で反応させることにより得

10 られる。

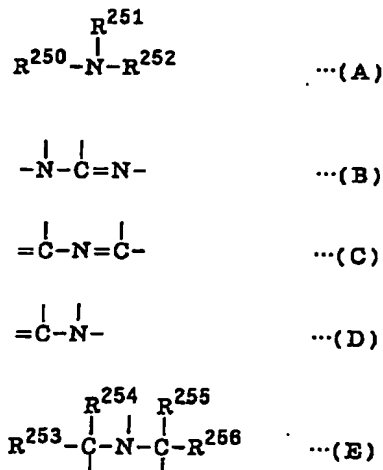
【0152】上記B1a及びB1b成分の添加量の重量比、及びB1成分とB2成分の添加量の重量比は、通常1/1~100/0、好ましくは1/1~10/1、特に好ましくは2/1~5/1である。B1成分とB2成分の合計量は、組成物全固形分に対し、通常0.5~20重量%、好ましくは0.75~15重量%、より好ましくは1~10重量%の範囲である。B1成分及びB2成分は各々複数種含有してもよい。

【0153】[3]有機塩基性化合物

20 本発明の組成物には、活性光線又は放射線の照射後、加熱処理までの経時による性能変動(パターンのT-top形状形成、感度変動、パターン線幅変動等)や塗布後の経時による性能変動、更には活性光線又は放射線の照射後、加熱処理時の酸の過剰な拡散(解像度の劣化)を防止する目的で、有機塩基性化合物を添加するのが好ましい。有機塩基性化合物としては、例えば塩基性窒素を含有する有機塩基性化合物であり、共役酸のpKa値で4以上の化合物が好ましく使用される。具体的には下記式(A)~(E)の構造を挙げることができる。

30 【0154】

【化59】



【0155】ここで、R²⁵⁰、R²⁵¹及びR²⁵²は、同一でも異なってもよく、水素原子、炭素数1~6個のアルキル基、炭素数1~6個のアミノアルキル基、炭素数1~6個のヒドロキシルアルキル基又は炭素数6~20個

の置換もしくは非置換のアリール基を表し、ここで、 R^{231} と R^{232} は、互いに結合して環を形成してもよい。 R^{233} 、 R^{234} 、 R^{235} 及び R^{236} は、同一でも異なってもよく、炭素数1～6個のアルキル基を表す。更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0156】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、イミダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0157】特に好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、4-メチルイミダゾール、N-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4,5-ジフェニルイミダゾール、2,4,5-トリフェニルイミダゾール、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、

【0158】3-アミノピロリジン、ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ビペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2,4-ジアミノピリミジン、4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエ

チル)モルフォリンなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。これらの含窒素塩基性化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いられる。

【0159】酸発生剤と有機塩基性化合物の組成物中の使用割合は、(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)=2.5～300であることが好ましい。該モル比が2.5未満では低感度となり、解像力が低下する場合があります、また、300を越えると露光後加熱処理までの経時でレジストパターンの太りが大きくなり、解像力も低下する場合があります。(酸発生剤)/(有機塩基性化合物)(モル比)は、好ましくは5.0～200、更に好ましくは7.0～150である。

【0160】[4]界面活性剤

本発明の組成物は、界面活性剤、特にフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を含有することが好ましい。すなわち、本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤のいずれか、あるいは2種以上を含有することが好ましい。これらフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤の添加は、現像欠陥の抑制及び塗布性の向上に効果を有する。

【0161】これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、米国特許5360692号、米国特許5529881号、米国特許5296330号、米国特許5436098号、米国特許5576143号、米国特許5296143号、米国特許5294511号、及び、米国特許5824451号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。このような市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、EF352(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル社製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0162】界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%～2重量%、好ましくは0.01重量%～1重量%である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0163】[5]溶剤

本発明の組成物は、上記(a)及び(b)成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノ

ン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0164】精密集積回路素子の製造などにおいてレジスト膜上へのパターン形成工程は、基板（例：シリコン/二酸化シリコン皮膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板等）上に、本発明の組成物を塗布し、次に活性光線又は放射線描画装置を用いて照射を行い、加熱、現像、リンス、乾燥することにより良好なレジストパターンを形成することができる。

【0165】本発明の組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類、等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの現像液の中で好ましくは第四アンモニウム塩、更に好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリンである。

【0166】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容はこれにより限定されるものではない。

【0167】＜A成分の合成＞

合成例1（先に例示した（F-1）の合成）

3-（2-ヒドロキシ-3,3-ビス（トリフルオロメチル）エチル）ノルボルネン54.8gをDMFに溶かしたところに、2-クロロメチル-2-ヒドロキシプロパン21.6gを加え、そこにNaOH8.0gを添加した。そのまま100℃にて3時間加熱した。反応液を室温に戻した後、酢酸エチル300mlを加えた後、蒸留水

1Lを加えてから分液ロートにて分液を行い、酢酸エチル層を分取した。再度、蒸留水1Lを加えて分液ロートにて分液操作を行い洗浄し、酢酸エチル層を回収した。エバポレーターにて溶媒を除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して、アルコール中間体となる4-（ノルボルネンメチル）-5,5,5-トリフルオロ-2-メチル-4-トリフルオロメチルペンタノールを得た。α-トリフルオロ酢酸塩化物と上記アルコールをDBU存在下で反応させてモノマーを得た。4-（2-ヒドロキシ-ヘキサフルオロイソプロピル）スチレン13.5gと上記モノマー23.4gをテトラヒドロフラン（THF）100mlに加えたのち、窒素気流下で65℃まで加熱した。そこへアゾ系重合開始剤V-65（和光純薬工業（株）製）1.24gを添加し、そのまま8時間攪拌下にて反応させた。反応液にヘキサン500mlを加えてポリマーを沈殿させたのち、上層をデカンテーションにて除去した。残った粘調なポリマーをアセトン50mlに溶かし、再度ヘキサン1Lを加えることで、ポリマーを分別処理し、未反応モノマーおよびオリゴマー成分を除去した。得られたポリマーをGPCにて分子量測定を行ったところ、重量平均分子量は14000、分散度は1.5であった。同様にして先に例示した樹脂（F-2）～（F-12）を合成した。得られたポリマー及び比較例の樹脂（C1）のモル組成比、重量平均分子量、分散度を下記表1に示す。

【0168】

【表1】

表1

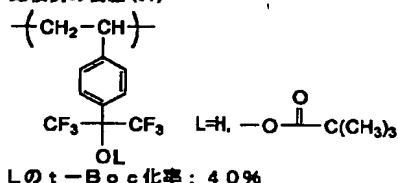
樹脂	モル組成比	重量平均分子量	分散度
(F-1)	50/50	14000	1.5
(F-2)	50/50	12000	1.6
(F-3)	50/50	8500	1.8
(F-4)	50/50	6900	1.8
(F-5)	70/30	8300	1.6
(F-6)	70/30	16000	1.8
(F-7)	50/10/30	6900	1.8
(F-8)	50/10/30	7900	1.4
(F-9)	50/50	15000	1.4
(F-10)	50/40	9400	1.5
(F-11)	50/40	9800	1.8
(F-12)	50/50	9500	1.8
(C-1)	50/40	12000	1.8

【0169】比較例の樹脂（C1）の構造を下記に示す。尚、樹脂（F-1）～（F-12）の構造は先に例示したものである

【0170】

【化60】

比較例の樹脂(C1)



【0171】＜B成分の合成＞

合成例1 (トリフェニルスルホニウムノナフロブタン
スルホネート(VII-4)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロブタンスルホニックア
シッド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られ
た油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて
十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカント
で除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾
燥すると目的物が18g得られた。

【0172】合成例2 (トリフェニルスルホニウム-
4-ドデシルベンゼンスルホネート(PAG4-1)の
合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド10gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀4.44gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液を濾過して銀化合物を
除いた後、この溶液に4-ドデシルベンゼンスルホニッ

* クアシッド4.67gを加え、この溶液を濃縮した。得
られた油状物にジイソプロピルエーテル300mlを加
えて十分に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカ
ントで除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減
圧乾燥すると目的物が6g得られた。

【0173】合成例3 (トリフェニルスルホニウムノ
ナフロペンタノエート(II-4f)の合成)

トリフェニルスルホニウムヨージド20gをメタノール
500mlに溶解させ、これに酸化銀12.5gを加え
て室温で4時間攪拌した。反応液をろ過して銀化合物を
除いた後、この溶液にノナフロペンタノイックアシッ
ド14.9gを加え、この溶液を濃縮した。得られた油
状物にジイソプロピルエーテル300mlを加えて十分
に攪拌した後、ジイソプロピルエーテルをデカントで
除く操作を2回繰り返した。得られた油状物を減圧乾燥
すると目的物が18g得られた。

【0174】[実施例1~12及び比較例1] 下記表2
に示す樹脂1.2g、酸発生剤B1成分: 0.024
g、酸発生剤B2成分: 0.006g、界面活性剤: ポ
リマー溶液に対し100ppm、有機塩基性化合物:
0.0012gを溶剤19.6gに溶解したポリマー溶
液を0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾
過しポジ型レジスト液を調製した。

【0175】

【表2】

表2

実施例	樹脂	酸発生剤(B1) (重量比)	酸発生剤(B2)	溶剤 (重量比)	有機塩基性 化合物	界面 活性剤
1	(F-1)	(VII-4)		S-2	N-1	N-1
2	(F-2)	(VII-14)		S-2	N-1	N-1
3	(F-3)	(VII-4)		S-2	N-2	N-1
4	(F-4)	(VII-24)		S-2	N-1	N-1
5	(F-5)	(VII-4)		S-2	N-1	N-1
6	(F-6)	(VII-14)		S-2	N-1	N-2
7	(F-7)	(VII-38)/(PAG4-1) 50/50		S-2/S-3 80/20	N-1	N-1
8	(F-8)	(VII-44)/(PAG4-1) 50/50		S-2	N-1	N-1
9	(F-9)	(VII-54)	(II-42)	S-2	N-1	N-1
10	(F-10)	(VII-98)/(PAG4-4) 50/50	(II-52)	S-2	N-1	N-1
11	(F-11)	(VII-4)		S-2	N-2	N-2
12	(F-12)	(VII-4)		S-2	N-1	N-1
比較例 1	(C-1)	(VII-4)		S-2	N-1	N-1

【0176】表2における記号の内容は以下のとおりで
ある。

N-1: ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノ
ネン

W-1: メガファックF176(大日本インキ化学工業
(株)製)(フッ素系)

W-2: メガファックR08(大日本インキ化学工業
(株)製)(フッ素及びシリコン系)

S-2: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセ
テート

S-3: プロピレングリコールモノメチルエーテル

【0177】上記のように調製したポジ型レジスト液を
スピンコータを利用して反射防止膜(DUV42-6 BrewerS
cience, Inc. 製)を塗布したシリコンウエハー上に均
一に塗布し、120℃60秒間加熱乾燥を行い、膜厚
0.1μmのポジ型レジスト膜を形成した。このレジス
ト膜に対し、マイクロステッパーを用いラインアンドス

ベース用マスク（線幅：160nm、ライン／スペース＝1／1）を使用してパターン露光し、露光後すぐに110℃90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃にて30秒間現像し、30秒間純粋にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウエハー上のパターンを下記の方法でレジスト性能を評価した。

【0178】〔ラインエッジラフネス〕ラインパターンの長手方向のエッジ5μmの範囲について、エッジがあるべき基準線からの距離を測長SEM（（株）日立製作所製S-8840）により50ポイント測定し、標準偏差を求め、3σを算出した。値が小さいほど良好な性能であることを示す。

【0179】〔現像欠陥〕上記のようにして得られたレジストパターンについて、ケーエルエー・テンコール社製のKLA-2112機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を測定結果とした。性能評価結果を、下記表3に示す。

*【表3】

表3

実施例	ラインエッジラフネス(nm)	現像欠陥数(個)
1	9.9	15
2	11.2	15
3	13.5	19
4	10.9	15
5	11.8	18
6	12.4	21
7	8.6	25
8	8.8	19
9	8.9	25
10	8.5	25
11	10.0	19
12	12.5	19
比較例1	15.8	73

【0180】表3の結果より、本発明の組成物はラインエッジラフネス及び現像欠陥が小さく、良好であることが判る。

【0181】

【発明の効果】本発明により、ラインエッジラフネス及び現像欠陥が改善されたポジ型レジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐々木 知也
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA03 AA04 AB16 AC04 AC08
AD03 BE00 BE10 BG00 CB08
CB14 CB16 CC03 FA17